

乙烯在 Ru(1010) 表面价带电子特性研究*

张建华, 吴悦, 庄友谊, 张寒洁,
汪健, 李海洋, 何丕模, 鲍世宁**

(浙江大学物理系, 杭州 310027)

刘凤琴, 奎热西·易卜拉欣, 钱海杰

(中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室, 北京 100039)

摘要: 在 200 K 以下乙烯(C_2H_4)可以在 Ru(1010)表面上以分子状态稳定吸附, 200 K 以上乙烯发生了脱氢分解反应生成乙炔(C_2H_2)。乙烯分解生成乙炔后, σ_{CC} 和 σ_{CH} 分子轨道能级向高结合能方向分别移动了 0.5 和 1.1 eV。偏振角分辨紫外光电子谱 (ARUPS) 结果表明: 在 Ru(1010)表面上, 乙烯和脱氢反应后生成的乙炔分子的 C-C 键轴都不平行于表面, 而是沿表面(0001)晶向倾斜。

关键词: 乙烯; 脱氢分解; 价电子结构

中图分类号: O647.3 **文献标识码:** A

1 引言

众所周知, 乙烯是一种重要的碳氢化合物。对乙烯碳氢化合物小分子在过渡金属表面吸附的研究不仅在化学合成等应用领域有重要的指导意义, 有关化学吸附结构和吸附电子态方面的多种信息在基础研究领域同样具有重要的意义。对于室温下乙烯在过渡金属表面发生脱氢反应后的吸附产物以及吸附取向, 根据不同的实验方法和结果曾经提出过多种不同的结论, 对于各种实验结果的解释一直存在着争议^[1-5]。乙烯在 Pd、Pt、Ni、Cu 等金属表面吸附的大多数研究表明: 低温下(低于 200 K)乙烯以分子吸附态存在。在大多数过渡金属表面乙烯分子的 C-C 轴都是平行于表面的。当衬底温度在 200~230 K 时, 乙烯通常会发生脱氢反应生成其它碳氢化合物和反应时生成的氢共同吸附于表面, 分子构型和吸附取向也会相应改变。当衬底温度超过 300 K 时, 吸附物将会发生进一步的脱氢作用, 并且随着温度的升高吸附的氢完全脱附使表面只留下 C-C 键。在更高的温度下, 通常 C-C 键会完全断裂使表面只留下残余的碳^[6-12]。

Ru 是一种重要的催化材料, 但有关乙烯在 Ru 表面吸附的研究报道很少, 乙烯在 Ru(1010)表面的吸附研究尚未见报道。而 Ru(1010)表面是一个二度对称的低对称性表面, 有利于研究吸附分子取向和分子轨道关于衬底的对称性。如对 Ru(1010)表面上 CO 分子的吸附以及与 K、Cs 共吸附的研究, 得到了许多有关 CO 在 Ru(1010)表面的吸附状态和 CO 的分

* 国家自然科学基金资助项目(19874053)和浙江省自然科学基金(198022)资助项目, 国家高技术“八六三”计划惯性约束聚变技术主题支持。

** 通讯联系人, Email: phybao@ dial. zju. edu. cn

收稿日期: 2000-05-21; 修回日期: 2000-08-15。

子轨道对称性方面的信息^[13-16]。本实验研究乙烯在 Ru(10 $\bar{1}0$) 吸附和分解,通过分析 ARUPS 的实验结果,应用光电子发射的偶极跃迁选择定则,以确定乙烯和分解反应后的碳氢化合物小分子在 Ru(10 $\bar{1}0$) 表面的吸附取向和轨道对称性。

2 实验

实验时所使用的样品为圆形的 Ru 单晶,直径 8 mm,厚度 2 mm。在超高真空制备室内,用电子束轰击样品的背面进行加热,样品经过 Ar 离子剥离和 1500 K 退火的多次循环处理,样品表面的清洁有序度经过俄歇电子能谱(AES)和低能电子衍射(LEED)的检测。

表面清洁处理后的样品在分析室内冷冻至 150 K,高纯的乙烯气体经微漏阀门进入分析室,暴露量由超高真空计测量,以 Langmuir (1.33×10^{-4} Pa s = 1 L) 为单位。

TDS、XPS 实验是在浙江大学的 ADES400 型角分辨电子能谱仪(英国 V. G 公司生产)上完成的。ARUPS 实验是在北京同步辐射装置(BSRF)的角分辨电子能谱仪上进行的。本底真空度均优于 2.0×10^{-8} Pa。进行 ARUPS 实验的光束线的线偏振度为 80%,能在分析室内转动的半球偏转电子能量分析器(SDA)的能量分辨率为 100 meV,接受角范围为 $\pm 5^\circ$ 。

3 结果与讨论

图 1 是 5 L 乙烯低温条件下吸附在 Ru(10 $\bar{1}0$) 表面的热脱附谱(TDS),横坐标是温度,纵坐标是强度。分别记录了质量数 M 为 28、27、26、15、14 和 13 等分子或原子团的脱附。TDS 谱显示: M 为 28 的乙烯(C_2H_4) 在 200 K 开始脱附,一个较宽的脱附峰出现在 250 K 左右。根据 TDS 谱中 M 为 27、26、15、14 和 13 的碳氢化合物分子或原子团的脱附可以确定乙烯在 Ru(10 $\bar{1}0$) 表面分解形成的产物。 $M = 26$ 的乙炔(C_2H_2) 的两个脱附峰出现在 640 和 740 K,而 TDS 谱中基本上观察不到 M 为 27(C_2H_3)、15(CH_3) 和 14(CH_2) 等碳氢化合物分子或原子团的脱附。 M 为 13 的脱附曲线放大 5 倍后可以在 640 和 740 K 附近观察到两个脱附峰。由于其脱附峰强度相对乙炔较小,脱附位置与乙炔的相近似。因此 M 为 13 的脱附峰不该反映 CH

在 Ru(10 $\bar{1}0$) 表面上的生成,而更可能来自于乙炔在四极质谱仪离子室里的分解或乙炔的双电荷电离($C_2H_2^{++}$)。根据 TDS 谱的结果分析,乙烯在 Ru(10 $\bar{1}0$) 表面与其在 Ni(111) 表面上一样,分解形成的主要产物应该是乙炔。

和在 Ni(111) 表面上一样,乙烯在 Ru(10 $\bar{1}0$) 表面上分解后形成的主要产物也是乙炔(C_2H_2)。乙烯(C_2H_4) 在 Ni(111) 表面上分解形成(C_2H_2) 后, C 的 1s 能级向低结合能方向移动了 0.6 eV^[5],但乙烯在 Ru(10 $\bar{1}0$) 表面上分解后, C 的 1s 能级向低结合能方向移动明显小于在 Ni(111) 表面上的移动。图 2 显示的是 X 光电子能谱(XPS)的结果。谱图 2 a 中,在清洁 Ru(10 $\bar{1}0$) 表面上 Ru 的 3d_{3/2} 和 3d_{5/2} 结合能能级分别出现在 283.9 和 280 eV。在 150 K 样品暴露 5L 乙烯后,结合能能级在 283.9 eV 谱峰的相对强度明显增大,同时谱峰的能量位置移

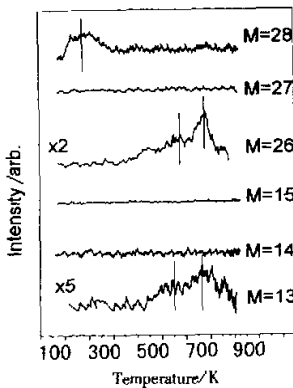


图 1 在 100 K 下, 5 L 乙烯在 Ru(10 $\bar{1}0$) 表面吸附的热脱附谱(TDS)

Fig. 1 TDS taken after exposure to ethylene of 5L at 100K on clean Ru(10 $\bar{1}0$) surface

到了 284.28 eV 处。此时该谱峰应该主要代表乙烯中 C1s 能级。随着样品温度由 150 K 升到 273 K, 284.28 eV 处 C1s 能级谱峰的相对强度略有减小, 该谱峰的结合能位置移动到了 283.98 eV, 较 100 K 时 C1s 能级向低结合能方向移动 0.3 eV。谱峰的相对强度的减小表明样品温度升高后部分乙烯分子的脱附; C 的 1s 能级结合能位置的移动显示了当样品温度升高后, 在 Ru(1010) 表面上乙烯分解形成新的碳氢化合物乙炔后化学价态发生的变化。C 的 1s 能级向低结合能方向移动表明了衬底金属电荷向碳氢化合物分子的转移。在 Ni(111) 表面上乙烯分子吸附在沿衬底镍原子排列方向的桥位上, 即乙烯分子的两个碳原子近似地吸附在相邻的两个镍原子的顶位上。乙烯分子在 Ni(111) 表面上分解形成乙炔后, 两个碳原子吸附在与衬底镍原子排列方向垂直的桥位上, 即乙炔分子的两个碳原子吸附在相邻的两个三度中心位上^[5,6]。在 Ni(111) 表面上近似地吸附在镍原子顶位上乙烯分子的两个碳原子与衬底

镍原子相距较远, 分解形成的乙炔后吸附位置的改变明显地缩小了碳原子与衬底镍原子层的距离, 因此较大地增强了衬底金属电荷向乙炔分子的转移。反映在 C1s 的结合能能级上是向低结合能方向有较大的移动。相对 Ni(111) 表面, Ru(1010) 表面是一个开放表面, 金属原子间距较大。吸附在 Ru(1010) 表面的乙烯分子应该与衬底金属原子层的距离较近, 分解形成的乙炔后碳原子与衬底钉原子层的距离较乙烯改变不大, 衬底金属电荷向碳氢化合物分子转移的改变较小, 反映在 C1s 的结合能上的能级移动也因此较小。

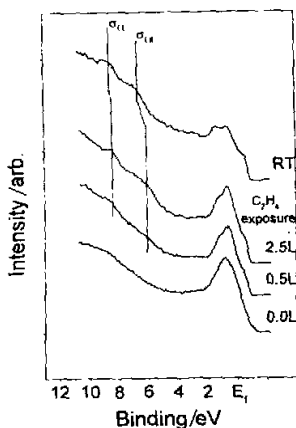


图 3 低温 (150 K) 下乙烯 (C₂H₄) 吸附在 Ru(1010) 表面的 ARUPS 谱

Fig. 3 ARUPS of ethylene on clean Ru(1010) surface at 150K

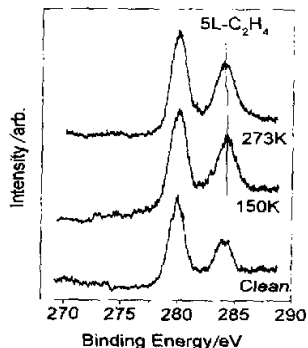


图 2 Al 靶 K α 线 X 光电子能谱 (XPS)

- a. 清洁 Ru(1010) 表面;
- b. 在 100 K 下暴露 5 L 乙烯;
- c. 温度由 100 K 升到 273 K

Fig. 2 Al-K α X-ray photoelectro spectroscopy

- a. On clean Ru(1010) surface,
- b. Exposure to ethylene of 5L at 100K,
- c. Warming to 273K after b.

乙烯分子在 Ru(1010) 表面上分解形成乙炔, 价电子轨道也发生了明显的变化。图 3 为乙烯在清洁 Ru(1010) 表面上吸附的紫外光电子能谱 (UPS)。光子能量为 21 eV 的 P 偏振光沿与表面法向成 45° 的方向入射, 能量分析器在表面法向接收出射的光电子, 入射光和出射电子方向所组成的平面垂直于表面且与表面 <0001> 晶向平行。在低温 (150 K) 下乙烯的暴露量为 0.0、0.5、2.5 L 的谱线分别见图 3 中的实线所示。从谱图中可以看出, 随着乙烯的暴露量的增加, 费米能级以下 6.5 和 9.0 eV 处的谱峰逐渐增大, 而谱峰位置并不随覆盖度增加而发生, 它们分别对应于乙烯分子的 σ_{CH} 和 σ_{CC} 轨道能级。费米能级以下 4.5 eV 以内的谱峰显然是与过渡金属的 d 电子有关。结合能较低的乙烯分子 π

轨道能级也位于这一能量范围内。 π 电子由于与金属d电子能量接近,易于与过渡金属中活泼的d电子发生相互作用而改变d电子的谱峰,事实上乙烯在金属表面的化学吸附成键就是金属的d电子和乙烯分子 π 电子所成的键,即通常所指的 π -d成键模式^[2-4]。当衬底温度升高至室温后,费米能级以下6.5和9.0 eV处的谱峰分别移至7.6和9.5 eV(见图3中虚线所示)。反映了乙烯分子分解形成乙炔后价电子轨道发生了的变化。温度升高后,在费米能级以下4.5 eV左右处的变化则反映了乙烯分子分解反应前后与衬底金属d带相互作用的改变引起的变化。

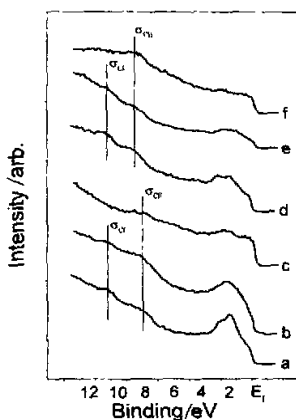


图4 低温(150 K)下2.5 L 乙烯(C_2H_4)吸附在Ru(10 $\bar{1}0$)表面的ARUPS谱

Fig. 4 ARUPS taken after exposure to ethylene of 2.5L at 150K on clean Ru(10 $\bar{1}0$) surface

图4中谱线a即图3中低温下乙烯暴露量为2.5 L的ARUPS谱。保持入射光和出射电子方向所组成的平面不变,随着光束入射角的减小和光电子出射角的增大, σ_{CH} 和 σ_{CC} 轨道对应的谱峰位置未发生明显移动,而对应于乙烯分子的 σ_{CC} 轨道能级的谱峰强度减弱。图4中谱线b与a的实验条件相同但是光束垂直入射而光电子出射方向与表面法向成 45° 角,谱线b中9.0 eV处对应于乙烯分子的 σ_{CC} 轨道能级的谱峰强度明显较谱线a中的小。根据乙烯分子 σ_{CC} 轨道能级的谱峰强度关于光入射角和光电子出射方向的依赖表明:乙烯分子在Ru(10 $\bar{1}0$)表面上C-C轴不应该是平行于而应该垂直或倾斜于衬底表面。这个结果显然不同于乙烯在Pd、Pt、Ni、Cu等金属表面吸附的大多数研究结果,即乙烯分子的C-C轴都是平行于衬底表面的^[7-12]。

9.0 eV处对应于乙烯分子的 σ_{CC} 轨道能级的谱峰强度不仅依赖于光入射的方向和光电子的出射方向,也依赖于入射光和出射电子方向所组成的平面。在图4谱线c中9.0 eV处对应于乙烯分子的 σ_{CC} 轨道能级的谱峰几乎完全消失。图4中谱线c与b实验条件相同,但是入射光和出射电子方向所组成的平面不是沿衬底表面 $\langle 0001 \rangle$ 晶向,而是沿衬底表面 $\langle 12\bar{1}0 \rangle$ 晶向。 σ_{CC} 轨道能级的谱峰强度关于入射光和出射电子方向所组成的平面沿衬底表面不同晶向的依赖表明在Ru(10 $\bar{1}0$)表面上乙烯分子的C-C轴不应该垂直于衬底表面。当入射光和出射电子方向所组成的平面平行于衬底 $\langle 12\bar{1}0 \rangle$ 晶向时,入射P偏振光的A矢量和出射电子波都关于该镜像面对称,如果乙烯分子的C-C轴沿衬底表面 $\langle 0001 \rangle$ 方向倾斜,乙烯的 σ_{CC} 轨道则关于该镜像面反对称。按照光电跃迁的选择定则,在此条件下 σ_{CC} 轨道的跃迁是禁戒的。根据图4谱线c中对应于乙烯分子的 σ_{CC} 轨道能级的谱峰消失的实验结果,乙烯分子的C-C轴应该向衬底表面 $\langle 0001 \rangle$ 方向倾斜。

在图4中,谱线d、e和f均为衬底温度升高至300 K时乙烯在Ru(10 $\bar{1}0$)表面上分解形成乙炔后的ARUPS谱。它们的人射和出射条件分别与分解前谱线a、b和c相同。谱线d、e和f中对应于乙炔分子的 σ_{CC} 轨道能级的谱峰强度变化规律与乙烯的相似。实验结果表明乙烯在分解形成乙炔前后分子C-C轴向基本保持不变。

无论乙烯还是分解形成的乙炔,对应 σ_{CH} 轨道的谱峰强度变化规律都与对应 σ_{CC} 轨道能级的谱峰强度变化规律不同。乙烯不是轴线分子, σ_{CH} 轨道和 σ_{CH} 轨道不在一条直线上, σ_{CH} 轨

道的谱峰强度变化规律都与对应 σ_{cc} 轨道能级的谱峰强度变化规律不同是可以理解的。气相乙炔分子是轴线分子, 实验结果表明: 在 Ru(10 $\bar{1}0$) 表面上乙炔也不应该是轴线分子, σ_{CH} 轨道和 σ_{CH} 轨道也不在一条直线上。乙炔脱氢反应后, 乙炔分子为了更有利的与表面成键, σ_{CH} 键并非与 σ_{cc} 键保持同一方向。

从以上的实验结果可以看出, 与乙炔在 Pd、Pt、Ni、Cu 等金属表面吸附的结果不同, 乙炔在 Ru(10 $\bar{1}0$) 表面吸附时, 无论对于低温时以分子吸附态存在的乙炔, 还是在室温时经过脱氢反应后的乙炔, 其 C-C 键轴都是沿衬底 $\langle 0001 \rangle$ 晶向倾斜于表面的。开放的 Ru(10 $\bar{1}0$) 表面原子间距大是 C-C 键轴倾斜的主要原因, 乙炔及其分解产物在其表面吸附时, 容易使连接 C-C 键两端的 C 原子分别处于不同的吸附位置而呈倾斜吸附态, 当然 C-C 键倾斜的角度有待于用光电子衍射 (PHD) 等方法加以确定。

参 考 文 献

- [1] Demuth J E. *Surf. Sci.*, 1979, **80**: 367
- [2] Demuth J E. *Surf. Sci.*, 1978, **76**: L603
- [3] Demuth J E, Eastman D E. *Phys. Rev. Lett.*, 1974, **32**: 1123
- [4] Kesmodels L L, Stair R C, Baetzold R C, Somorjai G A. *Phys. Rev. Lett.*, 1976, **36**: 1314
- [5] Bao S, Hofmann Ph, Schindler K M, Fritzsche V, Bradshaw A M, Woodruff D P, Casado C, Asensio M C. *Surf. Sci.*, 1995, **323**: 19
- [6] Bao S, Hofmann Ph, Schindler K M, Fritzsche V, Bradshaw A M, Woodruff D P, Casado C, Asensio M C. *J. Phys. Condens. Matter*, 1994, **6**: L93
- [7] Kesmodels L L, Hubois L, Somorjai G A. *J. Chem. Phys.*, 1979, **70**: 2180
- [8] Gavezzotti A, Simonetta M. *Surf. Sci.*, 1980, **99**: 453
- [9] Hammer L, Hertlein T, Muller. *Surf. Sci.*, 1986, **178**: 693
- [10] Rye R R, Greenlief C M, Goodman D W, Hardegree E L, White J M. *Surf. Sci.*, 1988, **203**: 101
- [11] Bournel F, Laffon C, Parent Ph, Tourillo G. *Surf. Sci.*, 1996, **350**: 60
- [12] Cassuto A, Schnidt S, Mane Mane. *Surf. Sci.*, 1993, **284**: 273
- [13] Li H Y, Bao S, Xu B, Fan C Y. *J. Phys. Condens. Matter*, 1998, **10**: 9635
- [14] Li Haiyang (李海洋), Bao Shining (鲍世宁), Zhang Xunsheng (张训生), Fan Chaoyang (范朝阳), Xu Yabo (徐亚伯). *Acta Physica Sinica* (物理学报), 1997, **46**: 544
- [15] Wang Jian (汪健), Zhang Hanjie (张寒洁), Yan Chaojun (颜朝军), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 243
- [16] Li Haiyang (李海洋), Bao Shining (鲍世宁), Zhang Xunsheng (张训生), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1997, **10**: 217

Studies on the Valence Band of Ethylene (C_2H_4) on Ru(10 $\bar{1}0$) Surface*

Zhang Jianhua, Wu Yue, Zhuang Youyi, Zhang Hanjie,
Wang Jian, Li Haiyang, He Pimo, Bao Shining**
(*Physics Department, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Liu Fengqin, Y. Kuirexi, Qian Haijie
(*Laboratory for Synchrotron Radiation, Institute of High
Energy Physics, Academia Sinica, Beijing 100039*)

Abstract The ethylene (C_2H_4) absorbs in molecular state on Ru (10 $\bar{1}0$) surface stably below 200K. The dehydrogenated of ethylene occurs at 200K. The main product of the dehydrogenation of the absorbed ethylene is the acetylene (C_2H_2). After the dehydrogenation of the absorbed ethylene, the binding energies of σ_{CC} and σ_{CH} bond have an increase of 0.5 and 1.1 eV respectively. The C - C bonds of both ethylene and acetylene tilt in $\langle 0001 \rangle$ azimuth.

Key words: Ethylene, Dehydrogenated, Valence band, Ru(10 $\bar{1}0$)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 19874053), the Natural Science Foundation of Zhejiang province (No. 198022) and National Hi-tech Inertial confinement fusion committee.

** To whom correspondence should be addressed.